HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アムモニア合成觸媒研究（第一報）：アムモニア合成觸媒による重アムモニヤと水素との交換反應速度の温度變化
Author(s)	榎本, 三郎; ENOMOTO, Saburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 8, 47-49
Issue Date	1952-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22438
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P47-49.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アムモニア合成觸媒研究 (第一報)

アムモニア合成觸媒による重アムモニヤと水素との交換反應速度の溫度變化*

榎本三郎

Research on the Ammonia Synthetic Iron Catalyst. Part I.

Temperature Variation of the Rate of Exchange Reaction Between Deuteroammonia and Hydrogen.

Saburo ENOMOTO

Abstract

The exchange reaction rates between deutero-ammonia and hydrogen were observed in the presence of ammonia synthetic iron catalyst over the temperature range 59 ~ 190°C. The plot of the logarithm of exchange rate against 1/T was found nearly linear, the activation energy being 9 kcal. The result was discussed with reference to the early data due to Farkas.

緒　　言

既に H. S. Taylor 等によつてアムモニア合成解媒存在の下に室溫に於いてもアムモニアと重水素とは，交換反應を起すことが確かめられている。併し乍らこの解媒による交換反應の活性化エネルギを求めていない。先に堀内，鈴木[2]のニツケル觸媒による重アムモニアと輕水素との交換反應の實驗並びに理論的考察から律速段階が H_2 の解離吸着にあることが確かめられている。

この實驗の目的はこの方法に從つてアムモニア合成觸媒による重アムモニアと輕水素との交換反應の律速段階を決定し，アムモニア合成觸媒の性質を明かにする事にある。

以下交換速度を 59°C から 190°C の溫度範圍に亙つて實測した結果に就いて述べる。

§1. 試料及び實驗裝置

觸媒は東京工業試驗所製のアムモニア合成觸媒 3.5 gr を取り 370°C ~ 400°C で一カ月還元したものを使用した。

重アムモニアは窒化マグムシウムと重水とから作り金屬ナトリウムに數回觸れさせて脫水

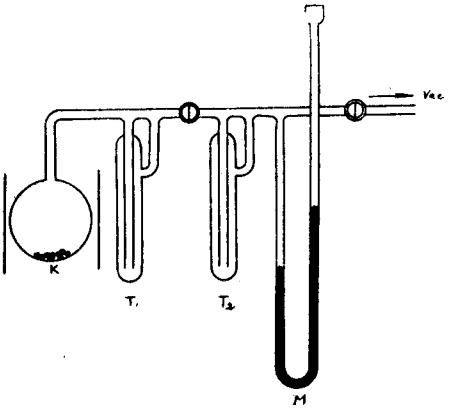
*) 觸媒研究所報告　第60號

1) H. S. Taylor and J. C. Jungers, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 660

2) 堀内，鈴木，觸媒，第四輯，(昭23) 1,

し眞空蒸溜して精製した。

水素はキップの裝置で鹽酸と亞鉛から發生した水素を苛性カリ溶液及び過マンガン酸カリ溶液を通し次いで鹽化カルシウム及び無水燐酸上を通過させ，最後に300°C に熱したニツケルの粉末及び白金石綿の管の中を通過させたものを白金黑の入つたフラスコに貯へて置きこれを使用した。



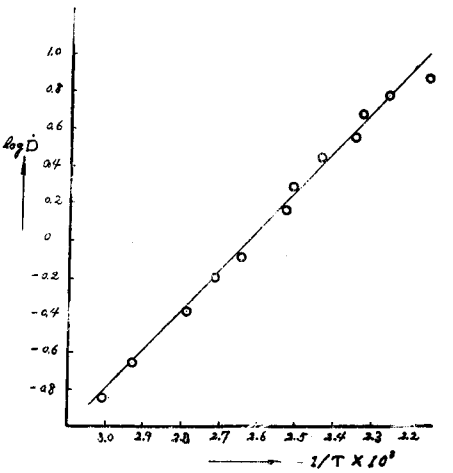
第　1　圖

使用した裝置は第1圖に示してある。圖中 T_1, T_2 はトラツプ，K はアムモニア合成觸媒，M はマノメータである。反應器は恒溫槽又は電氣爐に入つている。

重水素の分析は瓦斯天秤による密度決定の方法を採用してなされた。實際使用した瓦斯天秤は試料瓦斯が少量で濟む Aston mm 型のもので製作にあたつては小泉氏[3] の瓦斯天秤の改良法を參照した。この方法で困難な點は振動のため支點がずれ易く指針の零點を示す平衡壓が變動することであつた。そのため瓦斯天秤を入れる容器を固定台の上に戴せて，恒溫槽の中に沈めて置き天秤の位置を時々直せる樣工夫した。

このため天秤の棹を少し長くして支點によく尖端を鋭くした鋼鐵の針を用い，これを良く磨いた瑪瑙の台の徑 0.2mm 位の小さい穴に乘せた。附屬部分の裝置はマノメータを除いて毛細管で出來ていて，瓦斯の出入に際して出來るだけ振動を防ぐ樣にしてある。なほ瓦斯天秤は石英またはテレツクス硝子で製作したがこの測定にテレツクス硝子製のものが使われた。測定の精度はこの天秤で± 0.3％迄信用出來る

重水素原率は NH_3 と ND_3 を別々に2回乃至3回測定し，その平均値から NH_3 を基準として ND_3 のそれを求めた。



第　2　圖
アムモニア合成觸媒；3.5gr
重アムモニア壓　：18.3cmHg
水　素　壓　；10cmHg

§2. 實　驗　操　作

第1圖のトラツプを液體空氣で浸してアムモニアを抑え，觸媒を一定溫度にしてマノメータを讀みながら一定量の水素を入れてコツクを閉じトラツプに抑えて，すぐ水素を排氣するこ

3) 小泉，日化學會誌，II (昭17) 63

の間の時間を反應時間とした。また反應時間中壓の增減はなかつたので反應速度を計算する際に支障がないとした。このアムモニアの一部を瓦斯天秤の容器に除々に移して重水素原子の減少を求めこれを上記の反應時間で割つて反應速度 D としたこの値は交換反應速度が重水素の濃度に比例するとして ND_3 の重水素原率 100 %に換算して求めた。なお實驗に用いた ND_3 の重水素原率は80%～99.6%のものを使用した。

第 1 表　交換反應速度と溫度との關係

觸媒；アムモニア合成觸媒 3.5gr　ND_3壓；18.3cmHg　H_2壓；10.0cmHg

No.	溫　度 (°C)	時　　間	D (D%/時)	$log\ D$	$1/T\times10^3$
1	59	22	0.15	−0.84	3.01
2	68	20	0.23	−0.65	2.93
3	85	8	0.43	−0.37	2.79
4	95	5	0.63	−0.20	2.72
5	105	2	0.8	−0.09	2.65
6	125	2	2.0	0.30	2.51
7	123	2	1.5	0.17	2.53
8	138	2	2.9	0.46	2.44
9	138	2	2.9	0.46	2.44
10	152	2	3.7	0.57	2.35
11	157	2	4.9	0·69	2.33
12	170	2	6.2	0.79	2.26
13	193	2	7.4	0.87	2.15

以上の樣にして ND_3 壓 18.3cmHg，H_2 壓 10cmHg 反應溫度は 59°C ～ 190°C の範圍に亙つて交換反應速度を測定したのが第 1 表である。この結果を縱軸に $logD$, 橫軸に絕對溫度の逆數を取つて圖示すれば第 2 圖になる。

§3. 結果と考察

この交換反應の活性化エネルギーは 9kcal の値を示す。Farkas[4] は蒸着させた鐵觸媒に依るアムモニアと重水素の交換反應を 164°C ～ 234°C の溫度範圍で實測しその結果活性化エネルギー 15kcal なる値を出している。

Farkas は交換反應の律速段階が水素分子の para-ortho 轉換等の結果から重水素の解離吸着にないとしているが前述の交換反應は ND_3 と H_2 間，Farkas のは NH_3 と D_2 間で重水素と輕水素の零點エネルギーの差異だけではこの活性化エネルギーの差異を說明出來ない。これは觸媒の差異に基ずくものであつて前述の交換反應の機構を知るには更に ND_3 壓，H_2壓を各々變えていつて交換反應速度を實測する必要があり，今後その方向に研究を進めて行く積りである。

4) Farkas, Trans. Taraday Soc., **32** (1936) 416